

ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE IONES NIQUEL (II) EN SILICATO DE CALCIO MONOHIDRATADO AMORFO

J. O. Prieto García¹; P. J. Villegas Aguilar²; B. Bucki Wasserman³; R. Cortés Rodríguez¹; A. Pérez Leiva¹

¹Departamento de Lic. Química, Fac. Química - Farmacia, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 273173 - Fax: (+53) 42 281608 - Email: elisabete@divepvc.co.cu

²Centro de Estudio de Termoeenergética Azucarera, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 281194 - Fax: (+53) 42 281608 - Email: pjva@fim.uclv.edu.cu

³GESE, Unidad Académica Confluencia, Universidad Tecnológica Nacional, Plaza Huincul, 8318, Neuquén, Argentina. Teléfono: (+54) 299 4963292 - Fax: (+54) 299 4960510 - Email: buck@arnet.com.ar

RESUMEN

Se expone la determinación que rige el proceso de eliminación de iones Níquel (II) por adsorción en un producto de base silícica de estructura zeolítica obtenido mediante un proceso de gelificación. Se escogen dos fracciones con diámetros de partículas diferentes (0.071 y 0.125 mm de diámetro) a las cuales se le determina la densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, densidad verdadera, compresibilidad, porosidad, factor de forma, superficie específica y volumen de poro. El proceso de sorción se lleva a cabo con determinadas condiciones de acidez, temperatura, velocidad de agitación, concentración de iones Ni²⁺ y diámetro de partícula. Además se determinan algunos parámetros cinéticos del proceso de adsorción discontinuo como el coeficiente de difusión interna, concentración del tiempo medio, constante de velocidad de difusión interna, coeficiente de velocidad del mecanismo de difusión externa y la constante de velocidad del mecanismo de difusión externa, comprobándose que el mecanismo que controla es la difusión en la capa externa. Se determinan los parámetros correspondientes al Modelo de Langmuir.

Palabras claves: Adsorción, silicato de calcio, amorfo, isoterma de Freundlich

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la aplicación de tecnologías limpias ha provocado una actividad de ingeniería de gran importancia. Es por ello que muchos países se han dado a la tarea de realizar un estudio profundo de aquellos materiales que por sus características adsorbentes puedan eliminar residuos de metales pesados de actividad toxicológica dañina. El uso de materiales que puedan servir de adsorbentes y ser utilizados en la industria presupone un ciclo cerrado en la actividad de saneamiento ambiental y un paso diversificador de tecnologías. Por tanto, estudiar la adsorción de metales pesados a partir de adsorbentes obtenidos a partir de materias primas nacionales o materiales reciclados y su utilización en otros campos constituye un objetivo fundamental para valorar concretamente la posibilidad de mejorar el entorno.

Para llevar a cabo con éxito este trabajo se requiere del conocimiento de todas las características de los adsorbentes a emplear, concentraciones residuales y proceso tecnológico.

Existen elementos pesados cuyas trazas son consideradas muy peligrosas entre los cuales se encuentra el níquel cuyo índice de tecnofilia es de 10. ⁽¹⁾ La técnica de intercambio iónico es una vía empleada al finalizar las etapas de separación y concentración, utilizándose sustancias capaces de captar iones como las arcillas, zeolitas, carbón activado, resinas de intercambio iónico y productos zeolitoides. En el marco de estos antecedentes, el objetivo de este trabajo es estudiar el proceso de eliminación de iones Níquel (II) por adsorción en condiciones estáticas empleando un sorbente amorfo de base silícica que posee agua zeolítica en su estructura.

II. PARTE EXPERIMENTAL

El estudio de la cinética de sorción de iones en condiciones estáticas se realiza empleando la metodología propuesta por Chelishchev, ⁽²⁾ basada en la determinación del tiempo medio en que ocurre el proceso de sorción y con ello una serie de parámetros que describen el proceso:

Coeficiente de velocidad de difusión interna:

$$D=0.03 \cdot r^2 / T_{0.5} \text{ (cm}^2/\text{s)} \quad (1)$$

Donde:

r: radio de la partícula;

T_{0.5} : tiempo en que se alcanza el 50% de la capacidad de sorción;

T_{0.5}= 2.7 segundos.

Constante de velocidad de difusión interna:

$$B=\pi \cdot D_i / r^2 \quad (2)$$

Concentración de tiempo medio:

$$CT_{0.5} = (C_0 - C_A/2) + C_A \text{ (g/l)} \quad (3)$$

Donde:

C_0 : concentración inicial;
 C_A : concentración en el filtrado:

Coefficiente de velocidad del mecanismo de difusión externa:

$$D_e = dq/dt \cdot r \cdot \Delta r / 3 \cdot C_0 \quad (4)$$

Donde:

r : radio de la partícula $dq/dt = 1.391903 \text{ mg/s}$;
 Δr : (0.01 ó 0.001) cm;
 C_0 : concentración inicial.

Coefficiente de equilibrio de distribución:

$$K = C_z / CT_{0.5} \text{ (\%)} \quad (5)$$

Donde:

$C_z = (C_0 - CT_{0.5}) / m \cdot 1000$;
 m : masa del adsorbente;
 $m = 1000$ miligramos.

En el caso particular investigado, donde la selección del sorbente involucra consideraciones acerca del área superficial y el tipo de soluto, el proceso puede ser descrito por adsorción física o química, donde la capacidad total de intercambio en el equilibrio es un parámetro fundamental según se presenta en la ecuación siguiente.

$$q_A = (C_0 - C_A) \cdot V / m \cdot 1000 \quad (6)$$

Donde:

q_A : capacidad de intercambio estático (mg/g);
 C_0 : concentración inicial de solución (mg/L);
 C_A : concentración de equilibrio de la solución (mg/L);
 V : volumen de solución en contacto con el sorbente (L);
 m : masa del sorbente (g).

Los estudios de equilibrio de adsorción son usados para determinar la distribución de un adsorbato entre las fases líquida y sólida, siendo uno de los modelos más representativos para explicar el fenómeno de la sorción el de Langmuir, ⁽³⁾ cuya ecuación fundamental fue la expresada anteriormente en (6). Otro modelo de isoterma ampliamente usado es el atribuido a Freundlich, ⁽⁴⁾ el cual es descrito por una ecuación clásica según se detalla en (7):

$$q_A = K(C_A)^{1/n} \quad (7)$$

Donde:

q_A : capacidad de intercambio en el equilibrio;
 C_A : concentración de equilibrio del soluto en el líquido;
 K : constante (L/mg);
 n : constante adimensional.

El método empleado en las determinaciones cuantitativas de concentración de cada solución antes y después del proceso de sorción, fue el de espectrometría de absorción atómica. El proceso de adsorción con agitación se realizó utilizando 40 ml de solución de iones Ni^{2+} puesto en contacto con 0.1 g de adsorbente (silicato de calcio amorfo) de acuerdo a las condiciones que se describen en el diseño experimental donde se tomó en cuenta los siguientes aspectos:

- diámetro de partícula ($D = 0.071$ y 0.125 mm);
- concentración inicial ($C_0 = 1$ y 0.5 g/L);
- pH (4 y 6);
- velocidad de agitación ($V_a = 100$ y 300 rpm);
- tiempo de exposición ($t = 5$ y 10 min.);
- temperatura ($T = 30$ y 60°C).

Se planteó un diseño de experimentos 2^{6-2} para estudiar la posible influencia de cada uno de los factores analizados sobre el proceso de sorción, según se detalla en la Tabla 2, determinándose la concentración residual de los iones mediante el método anteriormente señalado, cuyas variables independientes son:

- diámetro de partícula;
- concentración inicial;
- pH;
- velocidad de agitación;
- tiempo de exposición;
- temperatura.

Para la obtención de las curvas de absorción para cada ion estudiado se preparó una serie de soluciones de concentración entre 0.078 y 1g/L y se sometió al proceso de sorción haciendo uso de 0.1 g de zeolitoide, 30ml de solución a 30°C, agitación a 300 rpm, 5 min. de exposición y el pH de la solución original.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El producto empleado presenta las características físicas descritas en la Tabla 1.

Fracción con diámetro de partícula (mm)	0,071	0,125
Densidad aparente de (g/cm³)	0,31	0,35
Densidad aparente por aprisionamiento de (g/cm³)	0,61	0,62
Densidad verdadera de (g/cm³)	1,85	1,85
Compresibilidad de (%)	49,18	43,54
Porosidad de (%)	83,23	81,08
Factor de forma	0,23	0,29
Superficie específica de (m²/g)	521	400
Volumen de poro de (m³/g)	0,009	0,013

Tabla 1. Características físicas del producto empleado.

Con el fin de determinar los parámetros termodinámicos para los dos diámetros de partículas del adsorbente, se tomó 40ml de solución del ión correspondiente y bajo las mismas condiciones experimentales que para el caso anterior se llevó a cabo el proceso de sorción.

Experimento	D (mm)	C₀ (g/l)	V_a (rpm)	t (min.)	pH	T (C)	Adsorción (%)
1	0.071	0.5	100	5	4	30	3.8
2	0.125	1.0	100	10	4	30	13.5
3	0.125	1.0	300	10	6	60	9.2
4	0.071	1.0	300	5	4	30	0.0
5	0.125	1.0	100	5	4	60	21.6
6	0.125	0.5	300	10	4	30	0.0
7	0.125	0.5	100	5	6	30	0.0
8	0.071	1.0	100	10	6	30	10.9
9	0.125	1.0	300	5	6	30	0.0
10	0.071	1.0	300	10	4	60	18.2
11	0.071	1.0	100	5	6	60	11.9
12	0.071	0.5	300	10	6	30	0.9
13	0.071	0.5	100	10	4	60	16.5
14	0.125	0.5	300	5	4	60	0.0
15	0.071	0.5	300	5	6	60	0.0
16	0.125	0.5	100	10	6	60	14.8

Tabla 2. Matriz del diseño experimental y variable respuesta en estudio

La ecuación correspondiente a la variable respuesta para la adsorción iones Níquel (II) es:

$$\text{Adsorción (\%)} = 7.58 + 6.99 \cdot \text{pH} \quad (8)$$

De la ecuación 8 se puede concluir que el factor determinante en la sorción es el pH, un aumento de éste favorece la adsorción no así para una disminución del mismo. El aumento del pH esta limitado por causa de que para valores de pH básicos ocurriría la precipitación de los iones en forma de hidróxidos y por tanto se obtendrían resultados falsos. Por tanto a la hora de aplicar esta técnica hay que tener en cuenta que a pesar de que la ecuación nos indica un mejoramiento en el poder adsorbente del silicato al aumentar el pH, este no se debe elevar demasiado por lo planteado anteriormente. Para pH menores se obtiene una disminución de los porcentos de adsorción, dado seguramente porque a este pH la concentración de los iones H⁺ es elevada ocupando estos los sitios de adsorción impidiendo que los iones deseados se adsorban.

Los procesos de adsorción son exotérmicos por lo que debe esperarse una disminución del poder adsorbente del zeolitoide al aumentar la temperatura; pero los resultados experimentales indican que no hay una influencia marcada de este factor. Esto hace pensar en un predominio del intercambio iónico en el proceso de sorción, lo cual se corrobora más adelante en el estudio termodinámico del proceso.

II.1. Estudio cinético

Se calcularon los parámetros cinéticos para cada ion obteniéndose los siguientes resultados que se detallan en la Tabla 3, en la cual puede observarse que al comparar los valores de las magnitudes R y B para el Ni²⁺, los valores de B son mayores que los de R por lo que el mecanismo controlante es el de difusión externa en todos los casos.

Experimento	$D_i \cdot 10^{-5}$	B	Ct	De	K	R	%Adsorción
1	2.5205	0.0628	440.5	$1.67 \cdot 10^{-8}$	192.96	$2.73 \cdot 10^{-9}$	3.8
2	7.8125	0.0628	418.5	$4.26 \cdot 10^{-7}$	228.79	$9.91 \cdot 10^{-9}$	13.5
3	2.5205	0.0628	869	$9.74 \cdot 10^{-8}$	483.31	$1.20 \cdot 10^{-8}$	9.2
4	7.8125	0.0628	911	0	0	-	0.0
5	2.5205	0.0628	400.5	$3.41 \cdot 10^{-7}$	1210.99	$1.38 \cdot 10^{-8}$	21.6
6	7.8125	0.0628	449	0	0	-	0.0
7	2.5205	0.0628	911	0	0	-	0.0
8	7.8125	0.0628	861	$2.04 \cdot 10^{-7}$	580.72	$1.41 \cdot 10^{-8}$	10.9
9	2.5205	0.0628	449	0	0	-	0.0
10	7.8125	0.0628	408	$5.07 \cdot 10^{-7}$	10004.9	$1.16 \cdot 10^{-8}$	18.2
11	2.5205	0.0628	856.5	$1.26 \cdot 10^{-7}$	636.31	$1.54 \cdot 10^{-8}$	11.9
12	7.8125	0.0628	906.5	$1.84 \cdot 10^{-8}$	109.22	$1.27 \cdot 10^{-9}$	0.9
13	2.5205	0.0628	412	$2.60 \cdot 10^{-7}$	898.06	$1.04 \cdot 10^{-8}$	16.5
14	7.8125	0.0628	449	0	0	-	0.0
15	2.5205	0.0628	911	0	0	-	0.0
16	7.8125	0.0628	843.5	$2.76 \cdot 10^{-7}$	800.24	$1.88 \cdot 10^{-8}$	14.8

Tabla 3. Estudio cinético del proceso de adsorción discontinuo de iones Níquel (II).

III.2. Cálculo de magnitudes termodinámicas.

En la Tabla 4 se presentan los parámetros termodinámicos calculados para el proceso de adsorción de Níquel (II) sobre el adsorbente del zeolitoide.

Diámetro de partícula (mm)	Temperatura (°C)	Parámetros termodinámicos
0.071	60	$\Delta G = 6705.87$
	30	$\Delta G = 7017.01$
0.125	60	$\Delta G = 6920.43$
	30	$\Delta G = 7380.18$
0.071	60	$\Delta H = 9710.59$
	30	$\Delta S = 8.89$
0.125	60	$\Delta H = 11361.7$
	30	$\Delta S = 13.14$

Tabla 4. Parámetros termodinámicos del proceso de sorción de Níquel^{2+} (ΔG y ΔH en J/mol; ΔS en J/mol K).

Los valores de los parámetros termodinámicos (Tabla 4) para el proceso de sorción dan positivos para todos, lo cual indica que el proceso debe ser espontáneo incluso a altas temperaturas. Los valores de ΔH nos indican que existe absorción de energía en forma de calor en este proceso. De estos resultados se puede concluir que predomina el intercambio iónico y no la adsorción física lo cual se consolida con los valores positivos de ΔS que sugieren un aumento del desorden.

III.3. Análisis de las curvas de adsorción

El análisis de las curvas de adsorción del Níquel (II) sobre el adsorbente del zeolitoide brindó los resultados que se detallan en las Tablas 5 y 6.

C (mg/l)	mg/30ml C(X)	mg adsorbidos (X)	X/m	C(X)/(X/m)
911	27.33	2.55	25.55	1.07
449	13.47	1.92	19.24	0.71
113.8	3.414	0.92	9.22	0.37
27.3	0.810	0.55	5.49	0.15
7.10	0.213	0.18	1.76	0.12

Tabla 5. Resultados del análisis de las curvas de adsorción del Níquel (II) sobre el adsorbente del zeolitoide para el diámetro de partícula 0.071 mm.

C (mg/l)	mg/30ml C(X)	mg adsorbidos (X)	X/m	C(X)/(X/m)
911	27.33	2.30	22.96	1.19
449	13.47	1.62	16.16	0.83
113.8	3.41	0.86	8.64	0.39
27.3	0.81	0.49	4.88	0.16
7.10	0.21	0.16	1.62	0.13

Tabla 6. Resultados del análisis de las curvas de adsorción del Níquel (II) sobre el adsorbente del zeolitoide para el diámetro de partícula 0.125 mm.

A partir de los resultados de las tablas anteriores se obtienen las curvas de adsorción que se presentan en las figuras 1 y 2.

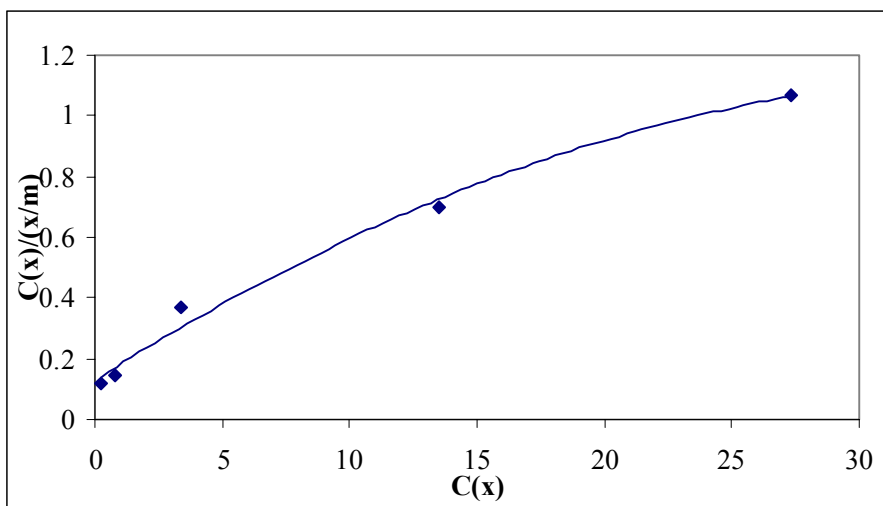


Figura 1. Curvas de adsorción del Níquel (II) sobre el adsorbente del zeolitoide para el diámetro de partícula 0.071 mm.

La ecuación que caracteriza el proceso estudiado para un diámetro de partícula de 0.071 mm, es la (8) con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,991$.

$$C(X)/(X/m) = -0.0007 \cdot C^2(X) + 0.054 \cdot C(X) + 0.129 \quad (8)$$

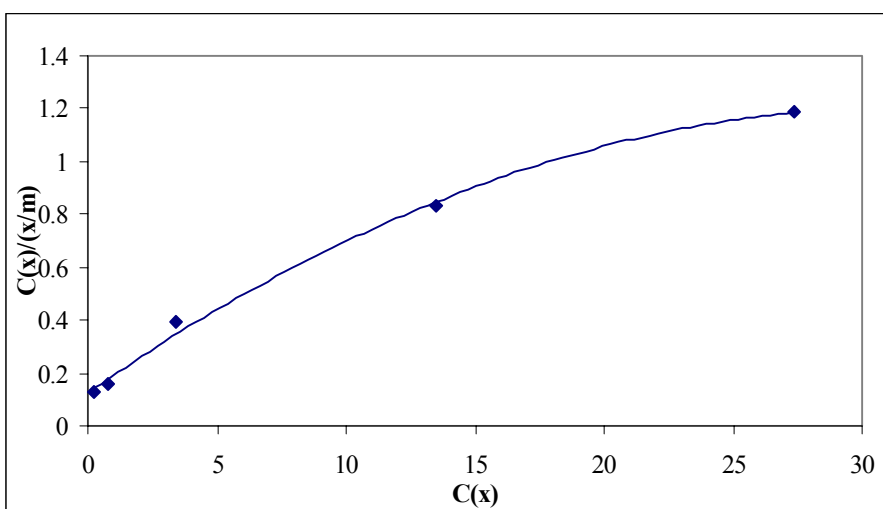


Figura 2. Curvas de adsorción del Níquel (II) sobre el adsorbente del zeolitoide para el diámetro de partícula 0.125 mm.

El proceso estudiado para el diámetro de partícula de 0.125mm, se adapta a la ecuación (9) con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,997$.

$$C(X)/(X/m) = -0.001 \cdot C^2(X) + 0.068 \cdot C(X) + 0.127 \quad (9)$$

De los valores de los coeficientes de correlación para cada diámetro de partícula se puede decir que el comportamiento se corresponde con el de Langmuir. Al comparar los valores de sorción para los dos diámetros de partículas de los iones bajo estudio se puede observar que para los valores altos de pH (pH=6), el ión Ni^{2+} se sorbe poco, el cual conduce a que este ión debe comenzar a precipitar en forma de hidróxido para un valor de pH igual a 9.06 esto conduce a que el Níquel sea el que menos se absorba para condiciones de pH más altos por ser menor su interacción con los grupos básicos del adsorbato.

IV. CONCLUSIONES

1. Se determinó que es factible realizar la eliminación de iones Níquel (II) por adsorción en un producto de base silícica de estructura zeolítica obtenido mediante un proceso de gelificación
2. Se realizó un diseño factorial para el estudio de sorción comprobándose que el único factor determinante en las condiciones impuestas para la sorción de los iones Níquel (II) es el pH, que presenta una influencia significativa en los valores de sorción.
3. Se estudió la cinética del proceso comprobándose que el mecanismo predominante es de difusión externa.

4. Se calcularon las magnitudes termodinámicas del proceso, obteniendo valores bajos para la entropía y la entalpía, lo que sugiere que el proceso predominante es el intercambio iónico y no la adsorción física.
5. Se obtuvieron las curvas isotermas de adsorción y se observa correlación con el modelo propuesto por Langmuir.

V. REFERENCIAS

1. Environmental Protection Agency (EPA). **2000**.
2. Chelishchev, N. F.; Volodin, V. F.; Kriukov, V. I. Intercambio iónico en zeolitas naturales de alta sílica. HAYKA, **1988**.
3. R. E. Treybal. Operaciones con transferencia de masa. Ciudad de La Habana. Editorial Pueblo y Educación. **1980**.
4. G. D. Halsey y H. S. Taylor, Journal of Chemical Physics, 15, 624 **1947**.

ABSTRACT

The determination that governs the process of ions Ni(II) adsorption on a silica base product of zeolitic structure obtained by a jellification process is exposed. Two fractions with different particle diameter (0.071 and 0.125 mm of diameter) are chosen which the apparent density, apparent density by imprisonment, true density, compressibility, porosity, form factor, specific surface and pore volume are determined. The sorption process is carried out with certain acidity conditions, temperature, agitation speed, concentration of Ni²⁺ ions and particle diameter. Some kinetic parameters are also determined to the batch adsorption process like the coefficient of internal diffusion, the half time concentration, speed constant of internal diffusion, speed coefficient of the external diffusion mechanism and the speed constant of the external diffusion mechanism, being proven that the mechanism that control is the diffusion in the external layer. The parameters corresponding to the Langmuir Model are determined.

Keywords: Adsorption, silicate of calcium, amorphous, isotherm of Freundlich